

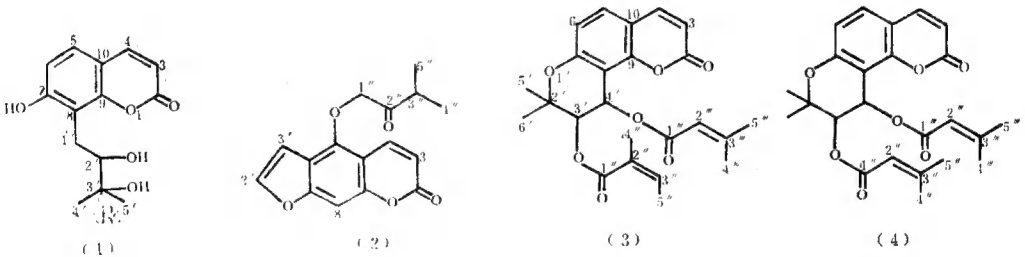
## 伞形科中药的研究 (VI)

### 长前胡的化学成分 (第二报)

孙汉董 林中文 钮芳娣

(中国科学院昆明植物研究所)

长前胡 (*Peucedanum turgeniifolium* Wolff) 全草供药用, 能宣散风热, 祛痰镇咳, 下气, 治感冒, 咳嗽, 痰稠, 头痛及胸闷等症。为研究其药效成分, 我们已从全草的甲醇抽提物中分离鉴定了五种新的二氢邪蒿素型 (dihydroseselin type) 二氢吡喃香豆素和甘露糖醇<sup>[1]</sup>。其母液, 我们又经硅胶柱和制备薄层层析分离, 得到了另外四个香豆素化合物, 经IR, MS, <sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR等光谱数据解析, 分别被鉴定为 (±) 7-羟基-8-(2', 3'-二羟基-3'-甲基-丁基)-香豆素 [(±) 7-hydroxy-8-(2', 3'-dihydroxy-3'-methyl-butyl)-coumarin] (1), 异氧化前胡素 (isooxypeucedanin) (2), (±) peuformosin (3) 和 (±) diisovalerylhellactone (4)。(1), (3) 和 (4) 三种香豆素的旋光体前人已有报道<sup>[2, 3, 4, 5, 6]</sup>, 但消旋体还未见报道。



### 实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微测熔仪测定, 未经校正; 日立285型红外分光光度计测定红外光谱; <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 波谱用日本电子 JNM-Fx-100型波谱仪测定, TMS内标; MS用日本电子JMS-D-300型质谱仪测定; 在254nm紫外分析仪下观察化合物荧光。

前文<sup>[1]</sup>分离了各化合物的母液, 合并后再次用中性氧化铝柱层析, 石油醚-乙醚 (9 : 1, 7 : 3, 5 : 5), 乙醚, 乙酸乙酯洗脱, 从石油醚-乙醚 (9 : 1) 洗脱

部分得化合物 (3) 和 (4) 的混晶, 5 : 5 的石油醚-乙醚洗脱部分得化合物 (2), 乙醚洗脱部分得化合物 (1)。(3) 和 (4) 的混晶经制备薄层层析 (Merck Art. 5626 DC-Fertigplatten Kieselgel 60, EtOAc:n-hexane=20:180) 多次展开分离得化合物 (3) 和 (4) 的纯品。

(±) 7-羟基-8-(2'3'-二羟基-3'-甲基-丁基)香豆素 (1):

甲醇中重结晶得无色针晶, mp 134—137°C,  $C_{14}H_{16}O_5$  ( $M^+264$ ),  $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$  ( $C = 0.40$ , 95% 乙醇)。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3700—3000, 1705, 1602, 1580, 1240, 1108, 1070, 830。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3 + CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.68 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, 4—H), 7.26 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, 5—H), 6.86 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, 6—H), 6.20 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, 3—H), 3.63 (1H, dd,  $J = 2, 10$  Hz, 2'—H), 3.33 (1H, dd,  $J = 2, 16$  Hz, 1'—Ha), 2.73 (1H, dd,  $J = 10, 16$  Hz, 1'—Hb), 1.35, 和 1.30 (各 3H, s, 4'—和 5'— $CH_3$ )。MS (EI)  $m/z$ : 264 ( $M^+$ ), 246 ( $M^+ - H_2O$ ), 206 ( $M^+ - C_3H_6O$ ), 188 ( $M^+ - H_2O - C_3H_6O$ ), 176 ( $M^+ - C_4H_8O_2$ ), 175 ( $M^+ - C_4H_8O_2$ ), 163, 160, 91, 71, 59, 43。以上各项光谱数据证明化合物 (1) 与文献<sup>[2]</sup>所载 (+)-7-hydroxy-8-(2', 3', -dihydroxy-3'-methyl-butyl)-coumarin 基本一致,  $^{13}C$  NMR (见表 1) 的测定证实了化合物 (1) 的结构。

异氧化前胡素(2): 乙醚中重结晶得无色针晶, mp 146—148°C,  $C_{16}H_{14}O_5$  ( $M^+286$ ), 紫外光下具浅黄色荧光。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 1738, 1718, 1614, 1600, 1575, 1453, 1200, 1145, 1130, 1100, 1045, 810, 803, 740。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8.33 (1H, dd,  $J = 0.7, 10$  Hz, 4—H), 7.62 (1H, d,  $J = 2$  Hz, 5'—H), 7.20 (1H, dd,  $J = 1, 0.7$  Hz, 8—H), 6.80 (1H, dd,  $J = 1, 2$  Hz, 4'—H), 6.34 (1H, d,  $J = 10$  Hz, 3—H), 5.10 (2H, s, 1''— $H_2$ ), 2.88 (1H, quartet,  $J = 7$  Hz, 3''—H), 1.20 (6H, d,  $J = 7$  Hz, 4''—和 5''— $CH_3$ )。MS (EI)  $m/z$ : 286 ( $M^+$ ), 216, 215, 202, 201, 187, 186, 185, 173, 145, 89, 85, 71, 55, 43。以上各项物理和光谱数据均与文献<sup>[7]</sup>所载 isooxypeucedanin 一致。 $^{13}C$  NMR (见表 1) 的测定结果进一步证实了化合物 (2) 的结构。

(±) peuformosin (3): 正己烷-丙酮中得无色细针晶, mp 136—140°C, 紫外光下呈深紫色荧光,  $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$  ( $C = 0.21$ ,  $CHCl_3$ ),  $C_{24}H_{26}O_7$  ( $M^+426$ )。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 1740, 1718, 1640, 1610, 1232。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.58 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, 4—H), 7.34 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, 6—H), 6.79 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, 5—H), 6.65 (1H, d,  $J = 5$  Hz, 4'—H), 6.21 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, 3—H), 6.12 (1H, qq,  $J = 1, 7$  Hz, 3''—H), 5.62 (1H, q,  $J = 1$  Hz, 2'''—H), 5.40 (1H, d,  $J = 5$  Hz, 3'—H), 2.19 和 1.85 (各 3H, d,  $J = 1$  Hz, 4'''—和 5'''— $CH_3$ ), 1.95 (3H, d,  $J = 7$  Hz, 5''— $CH_3$ ), 1.87 (3H, d,  $J = 1$  Hz, 4''— $CH_3$ ), 1.49 和 1.44 (各 3H, s, 5'—和 6'— $CH_3$ )。 $^{13}C$  NMR (见表 1)。MS (EI)  $m/z$ : 426 ( $M^+$ ), 327 ( $M^+ - C_5H_7O_2$ ), 326 ( $M^+ - C_5H_8O_2$ ), 311, 244, 229, 83, 55, 28, 18。

(±) diisovalerylhellactone (4): 乙醚中得无色细针晶, mp 80—83°C,  $C_{24}H_{26}O_7$  ( $M^+426$ ), 紫外光下呈深紫色荧光,  $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$  ( $C = 0.17$ ,  $CHCl_3$ )。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ :

1720, 1712, 1640, 1603, 1570, 1220, 1130, 826。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57 (1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , 4-H), 7.33 (1H, d,  $J=9\text{Hz}$ , 5-H), 6.78 (1H, d,  $J=9\text{Hz}$ , 6-H), 6.61 (1H, d,  $J=5\text{Hz}$ , 4'-H), 6.19 (1H, d,  $J=9.5\text{Hz}$ , 3-H), 5.64 (2H, m, 2''-和-2'''-H), 5.35 (1H, d,  $J=5\text{Hz}$ , 3'-H), 2.18 (3H, d,  $J=1.2\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 2.14 (3H, d,  $J=1.3\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 1.88 (6H, s,  $2\times\text{CH}_3$ ), 1.45和1.44 (各3H, s, 5'-和6'- $\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (见表1)。 MS (EI)  $m/z$ : 426 ( $\text{M}^+$ ), 327, 326, 311, 261, 244, 229, 213, 189, 83, 55, 29, 28, 18。

表1 化合物(1)–(4)的 $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移<sup>a)</sup>

碳的编号	(1)	(2)	(3)	(4)
C-2	162.3(s)	160.9(s)	159.8(s)	159.8(s)
C-3	114.0(d)	113.4(d)	113.1(d)	113.1(d)
C-4	144.8(d)	139.3(d)	143.2(d)	143.1(d)
C-5	127.1(d)	148.0(s)	129.2(d)	128.9(d)
C-6	111.5(d)	114.2(s)	114.3(d)	114.3(d)
C-7	153.3(s)	158.1(s)	156.6(s)	156.8(s)
C-8	112.3(s)	95.2(d)	112.5(s)	112.5(s)
C-9	159.9(s)	152.7(s)	154.0(s)	154.1(s)
C-10	114.3(s)	107.6(s)	107.6(s)	107.6(s)
C-1'	25.6(t)			
C-2'	79.6(d)	145.5(d)	77.4(s)	77.7(s)
C-3'	73.1(s)	104.2(d)	70.4(d)	69.4(d)
C-4'	23.8(q)		59.5(d)	59.8(d)
C-5'	25.4(q)		25.6(q)	25.1(q)
C-6'			22.4(q)	22.6(q)
C-1''		75.1(t)	166.3(s)	165.1(s)
C-2''		208.8(s)	127.2(d)	115.3(d)
C-3''		37.5(d)	139.3(s)	158.1(s)
C-4''		18.1(q)	20.3(q)	20.3(q)
C-5''		18.1(q)	15.7(q)	27.4(q)
C-1'''			164.9(s)	165.0(s)
C-2'''			115.3(d)	115.2(d)
C-3'''			157.7(s)	157.4(s)
C-4'''			20.3(q)	20.3(q)
C-5'''			27.4(q)	27.4(q)

a) 除化合物(1)用 $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ 作溶剂外, 其余化合物均以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂, TMS为内标下测定。各信号的排布是根据质子噪声去偶(PND), 偏共振去偶和有关类似化合物<sup>[8]</sup>以及它们相互之间的比较而加以确定。

致谢: 本研究各化合物的鉴定工作完成于日本大鹏药品工业(株)研究部, 南庆典, 丸中照义, 梅野等先生协助进行各项光谱测定, 在此表示谢意。

## 参 考 文 献

- [1] 孙汉董等, 1981: 云南植物研究, 3(2), 173—180.  
[2] Gonzales, A.G., et al., 1978: *Anales De Quimica*, 74, 979—984.  
[3] Nielsen, B. E., et al., 1967: *J. Pharm. Sci.*, 56, 184.  
[4] 秦 清之等, 1968: 药学杂志, 88(5), 513—520.  
[5] Lemmich, J., et al., 1966: *Acta Chem. Scand.* 20, 2497.  
[6] Yamada, Y., et al., 1974: *Tetrahedron Letters*, 2513—2516.  
[7] Chatterjee, A., et al., 1972: *Tetrahedron*, 28, 5176—5182.  
[8] 孙汉董等, 1982: 药学学报, 17(11), 835—840.

A STUDY OF THE CHINESE DRUGS OF UMBELLIFERAE VI.  
CHEMICAL CONSTITUENTS OF PEUCEDANUM  
TURGENIIFOLIUM WOLFF (Part 2)

Sun Handong, Lin Zhongwen and Niu Fangdi  
(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

## Abstract

From the methanol extract of the whole herb of *Peucedanum turgeniifolium* Wolff, in addition to turgeniifolin A, turgeniifolin B, turgeniifolin C, ( $\pm$ ) cis-khellactone, and ( $\pm$ ) trans-khellactone, also afforded four known coumarins: ( $\pm$ ) 7-hydroxy-8-(2'3'-dihydroxy-3'-methyl-butyl) coumarin (1), isooxypeucedanin (2), ( $\pm$ ) peuformosin (3) and ( $\pm$ ) diisovalerylkhellactone (4). The  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data of these coumarins are presented.